

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-027806

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

---

(51)Int.Cl. G03F 7/039  
G03F 7/032  
G03F 7/40  
H01L 21/027

---

(21)Application number : 11-199097

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 13.07.1999

(72)Inventor : FUJIWARA TADAYUKI  
WAKIZAKA YUKIYA

---

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE RESIST COMPOSITION AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve dry etching resistance and to reduce chapping of a resist surface after dry etching by incorporating multifunctional epoxy compound and/or multifunctional vinyl ether compound into a composition.

SOLUTION: A chemical amplification type resist composition contains a resin which becomes dissolvable in an alkali aqueous solution by an acid and an optical acid generating agent and further contains the multifunctional epoxy compound and/or multifunctional vinyl ether compound. The multifunctional epoxy compound and the multifunctional vinyl ether compound are compounds respectively having two or more epoxy groups or vinyl ether groups in a molecule and are used as a crosslinking agent. The resin which becomes dissolvable in the alkali aqueous solution by the acid includes a monomer unit having an alicyclic skeleton and a monomer unit having a lactone skeleton. The monomer unit having the alicyclic skeleton is selected from cyclohexyl (meth)acrylate or the like and the monomer unit having the lactone skeleton is selected from (meth)acrylate having a  $\delta$ -valerolactone ring or the like.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A chemical amplification type resist composition by which a polyfunctional epoxy compound and/or a polyfunctional vinyl ether compound being included in a chemical amplification type resist composition containing resin and a photo-oxide generating agent which become meltable to an alkaline aqueous solution with acid.

[Claim 2] A chemical amplification type resist composition of claim 1 characterized by comprising the following.

A monomeric unit in which resin for resist which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with acid has an alicyclic skeleton.

A monomeric unit which has a lactone skeleton.

[Claim 3] A monomeric unit which it has an alicyclic skeleton Cyclohexyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, adamantyl (meta) acrylate, The chemical amplification type resist composition according to claim 2 being at least one sort chosen from a group which consists of a derivative which has a substituent on tricyclo deca nil (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, and these alicyclic rings.

[Claim 4] Acrylate in which a monomeric unit which has a lactone skeleton has delta-valerolactone ring (meta), The chemical amplification type resist composition according to claim 2 or 3 being at least one sort chosen from a group which consists of a derivative which has a substituent on acrylate which has a gamma-butyrolactone ring (meta), and a lactone ring of these monomers.

[Claim 5] A resist pattern formation method performing heat-treatment by an exposure and/or far-infrared rays, or heat sources of active light, such as UV, DUV, and EB, to resist before forming resist using the chemical amplification type resist composition according to claim 1 to 4 and performing dry etching.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the suitable chemical amplification type resist composition and resist pattern formation method for micro processing which uses an excimer laser or an electron beam about a chemical amplification type resist composition and a resist pattern formation method.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the field of micro processing in manufacture of a semiconductor device or a liquid crystal element, minuteness making is progressing quickly by progress of the lithography technology. Generally as the technique of the minuteness making, the short wavelength formation of an exposure light source is used, and it has been changing from the ultraviolet rays specifically represented by the conventional g line and i line to DUV.

[0003] A KrF excimer laser (248 nm) lithography technology is introduced into a commercial scene now, The ArF excimer laser (193 nm) lithography technology which measured short wavelength formation tends to be introduced, and also F<sub>2</sub> excimer laser (157 nm) lithography technology is studied as next-generation art. It inquires energetically also about the electron beam lithography technology as a lithography technology of a type different these and a little.

[0004] As resist of high resolution to the light source or electron beam of such short wavelength, "chemical amplification type resist" is advocated by the International business machine (IBM) company, and improvement and development of this chemical amplification type resist are furthered energetically now.

[0005] In [ the resin used for resist in the short wavelength formation of a light source is also obliged to the structural change, and ] KrF excimer laser lithography, In [ what protected high polyhydroxy styrene of transparency and its hydroxyl group with the dissolution control group of acid dissociation nature against 248 nm is used, and ] ArF excimer laser lithography, Since it is [ that transparency is insufficient and ] almost unusable in 193 nm in the above-mentioned resin, in 193 nm, transparent acrylic resin or cycloolefin system resin attracts attention. As acrylic resin, JP,4-39665,A, JP,10-207069,A, etc. are mentioned and JP,10-153864,A etc. are mentioned about cycloolefin system resin.

[0006] However, when these resin is used, it is still efficiently insufficient, and higher dry etching resistance is searched for.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, there is a technical problem of this invention in providing the suitable chemical amplification type resist composition for the DUV excimer laser lithography or electron-beam lithography which has high dry etching resistance.

[0008]

[Means for Solving the Problem] A result wholeheartedly examined for the purpose of this invention persons raising the dry etching resistance of a chemical amplification type resist composition in view of an aforementioned problem, By adding a polyfunctional epoxy compound and/or a polyfunctional vinyl ether compound, it found out that a suitable chemical amplification type resist composition for DUV excimer laser lithography or electron-beam lithography was obtained, and resulted in this invention.

[0009] That is, in a chemical amplification type resist composition containing resin and a photo-oxide generating agent which become meltable to an alkaline aqueous solution with acid, this invention is a chemical amplification type resist composition containing a polyfunctional epoxy compound and/or a polyfunctional vinyl ether compound.

[0010] Before this invention forms resist using this chemical amplification type resist composition and performs dry etching, it is a resist pattern formation method performing heat-treatment by an exposure and/or far-infrared rays, or heat sources of active light, such as UV, DUV, and EB, to resist.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. The polyfunctional epoxy compound and polyfunctional vinyl ether compound which are used for this invention are a compound which has two or more epoxy groups or vinyl ether groups in one molecule. In this invention, a polyfunctional epoxy compound and a polyfunctional vinyl ether compound are used as a cross linking agent. If needed, a polyfunctional epoxy compound and a polyfunctional vinyl ether compound can be independent, or can

combine two or more sorts.

[0012]By making a polyfunctional epoxy compound and/or a polyfunctional vinyl ether compound contain in a resist composition, it became possible to raise dry etching resistance of invention-in-this-application persons, and they found out that the roughness of the resist surface after dry etching decreased.

[0013]As a polyfunctional epoxy compound and a polyfunctional vinyl ether compound, specifically, JIOKI cetanes, such as 1,4-bis[(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) methyl] cyclohexane. 3, the 4-epoxycyclohexylmethyl 3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate, Epoxy clo hexanes, such as a bis(3, 4-epoxycyclohexyl)horse mackerel peat, Triethylene glycol divinyl ether, cyclohexane dimethanol divinyl ether, Divinyl ether, such as diethylene-glycol divinyl ether, dipropylene glycol divinyl ether, hexandiol divinyl ether, and butanediol divinyl ether, triglycidyl isocyanurate, etc. are mentioned.

[0014]Although the amount of a polyfunctional epoxy compound and the polyfunctional vinyl ether compound used is suitably selected by the kind, it is usually 0.01 to 10 weight section to resin 100 weight section which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with acid. Their dry etching resistance improves, so that there are, and there are so few falls of sensitivity and resolution that there are few polyfunctional epoxy compounds and polyfunctional vinyl ether compounds. [ many ]

[0015]Although the structure in particular of a polyfunctional epoxy compound and a polyfunctional vinyl ether compound is not limited, when using the wavelength of 200 nm or less as a light source in lithography, the compound which does not have an aromatic ring is preferred.

[0016]Next, the resin which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with acid is explained. If this resin has the character which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with acid, it is usable in what was not limited in particular but was used for resin for chemical amplification type resist compositions until now. These are arbitrarily chosen with the light source used for lithography.

[0017]For example, when using a KrF excimer laser and an electron beam as a light source, in consideration of the high etching resistance, the resin which carried out copolymerization of p-hydroxystyrene or its derivative is used suitably. In that case, in order to use it as a chemical amplification type resist composition, it becomes indispensable to have a functional group which \*\*\*\*s with acid and becomes meltable to an alkaline developing solution in the structure of the copolymer.

[0018]It is preferred to protect the hydroxyl group of p-hydroxystyrene or to specifically protect the carboxyl group of the monomer which carries out copolymerization with an acetoxy group, t-butyl group, a tetrahydropyranyl group, or a methyl adamantyl group.

[0019]When a light source is an ArF excimer laser, since wavelength is short, the resin which carried out copolymerization of p-hydroxystyrene or its derivative cannot be used from the lowness of the light transmission. Therefore, in consideration of balance with etching resistance, the resin which has an alicyclic skeleton is used suitably.

[0020]Specifically, olefin system resin acrylic resin a JP,9-090637,A statement or given in JP,10-207069,A, a JP,10-207070,A statement, or given in JP,10-218941,A is mentioned.

[0021]Especially, the acrylic copolymer produced by polymerizing the monomer which has an alicyclic skeleton, and the monomer which has a lactone skeleton is preferred especially as resin for ArF excimer laser lithography.

[0022]The monomer which has an alicyclic skeleton can give high dry etching resistance to the copolymer

produced by polymerizing, and its resin composition, and the thing containing the protective group from which it is desorbed especially with acid can also give the high sensitivity at 193 nm. If needed, the monomer which has an alicyclic skeleton can be independent, or can combine two or more sorts.

[0023]As a monomer which it has, an alicyclic skeleton Cyclohexyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, adamantyl (meta) acrylate, At least one sort chosen from the group which consists of a derivative which has substituents, such as an alkyl group, hydroxyl, and a carboxyl group, on tricyclo deca nil (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, and the alicyclic ring of these monomers is preferred. Specifically, 1-ISOBONIL methacrylate, 2-methacryloyloxy 2-methyladamantan, cyclohexyl methacrylate, adamantyl methacrylate, tricyclo deca nil methacrylate, dicyclopentadienyl methacrylate, etc. are mentioned.

[0024]The monomer which has a lactone skeleton can give the adhesion over a substrate to the copolymer produced by polymerizing, and its resin composition, and the thing containing the protective group from which it is desorbed especially with acid can give the high sensitivity at 193 nm. If needed, the monomer which has a lactone skeleton can be independent, or can combine two or more sorts.

[0025]The acrylate which has delta-valerolactone ring as a monomer which has the above-mentioned lactone skeleton, for example (meta), At least one sort chosen from the group which consists of acrylate which has a gamma-butyrolactone ring (meta), and a derivative which has substituents, such as an alkyl group, hydroxyl, and a carboxyl group, on the lactone ring of these monomers is preferred.

[0026]Specifically A beta-methacryloyloxy beta-methyl-delta-valerolactone, beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone, beta-methacryloyloxy beta-methyl-gamma-butyrolactone, alpha-methacryloyloxy gamma-butyrolactone, 2-(1-methacryloyloxy) ethyl-4-swine NORIDO, pantolactone methacrylate, etc. are mentioned.

[0027]Although the weight average molecular weight in particular of the resin which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with acid is not limited, it is the range of 1,000-100,000 preferably. Dry etching resistance improves, resist shape becomes good, so that it is large, its solubility over a resist solvent improves and its resolution improves, so that weight average molecular weight is small.

[0028]What is called the dropping polymerizing method that trickles beforehand the monomer solution made to dissolve a monomer and a polymerization initiator in an organic solvent into the organic solvent held to constant temperature, for example as a method of manufacturing the resin which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with acid is simple, and preferred.

[0029]Although the organic solvent in particular used for the dropping polymerizing method is not limited, the solvent which can dissolve both a monomer and the copolymer obtained is preferred, for example, 1,4-dioxane, isopropyl alcohol, acetone, a tetrahydrofuran, etc. are mentioned.

[0030]Although limitation in particular is not carried out as for the polymerization initiator used for the dropping polymerizing method, organic peroxide, such as azo compounds, such as azobisisobutyronitrile and 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), and benzoyl peroxide, etc. are mentioned, for example. Mercaptans, such as n-butyl mercaptan and n-octyl mercaptan, may be used together as a chain transfer agent.

[0031]The polymerization temperature in the dropping polymerizing method has the preferred range of 50-150 \*\*, although limitation in particular is not carried out. Although drop time in particular is not limited, it is 6 hours or more and it is preferred to hold the temperature after the end of dropping further for about 2 hours, and to complete a polymerization.

[0032]After the resin solution which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with the acid manufactured by the dropping polymerizing method is diluted with good solvents, such as a tetrahydrofuran and 1,4-dioxane, by suitable solution viscosity, it is dropped into a lot of poor solvents, such as heptane, methanol, and water, and is deposited. Then, a \*\* exception fully dries the sludge. Although this process is called reprecipitation and it may become unnecessary by a case, it is dramatically effective in order to remove the unreacted monomer which remains in a polymerization solution, or a polymerization initiator. If it can do, it is more desirable to remove these unreacted materials, since it may have an adverse effect on resist performance if it remains as it is.

[0033]Then, the granular material of the resin which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with dry acid is dissolved in a solvent. Although this solvent is arbitrarily chosen according to the purpose, selection of a solvent receives restrictions from reasons other than the solubility of resin, for example, the homogeneity of a coat, appearance, or safety.

[0034]As a solvent which fulfills these conditions, for example Straight-chain-shape ketone; cyclopentanones, such as 2-pentanone and 2-hexanone, Cyclic ketone, such as cyclohexanone; Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoalkyl ether acetate, such as propylene glycol monoethyl ether acetate; Ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoalkyl ether acetate, such as ethylene glycol monoethyl ether acetate; Propylene glycol monomethyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as propylene glycol monoethyl ether; Ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoalkyl ether, such as ethylene glycol monoethyl ether; Diethylene glycol dimethyl ether, Diethylene-glycol alkyl ether, such as diethylene-glycol diethylether; alcohols; ethylene carbonate, such as ester species; cyclohexanols, such as ethyl acetate and ethyl lactate, and 1-octanol, gamma-butyrolactone, etc. are mentioned. They can be used for them for two or more sorts, these solvents being able to be independent or mixing.

[0035]Next, the photo-oxide generating agent used by this invention is explained. A photo-oxide generating agent can be arbitrarily chosen out of a thing usable as an acid generator of a chemical amplification type resist composition. A photo-oxide generating agent can be independent, or can be used combining two or more sorts.

[0036]Specifically, an onium salt compound, a sulfonimide compound, sulfone compounds, a sulfonic acid ester compound, a quinone diazide compound, a diazomethane compound, etc. are mentioned. Especially, an onium salt compound is preferred, for example, can mention sulfonium salt, iodonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, pyridinium salt, etc.

[0037]As an example, triphenylsulfonium triflate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, Triphenylsulfonium naphthalene sulfonate, benzyl(hydroxyphenyl) methyl sulfonium toluenesulfonate, Diphenyliodonium triflate, diphenyliodonium pyrene sulfonate, diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, diphenyliodoniumhexafluoroantimonate, etc. can be mentioned.

[0038]Although the amount of the photo-oxide generating agent used is suitably determined by the kind of photo-oxide generating agent to be used, it is usually 0.5 to 10 weight section preferably 0.1 to 20 weight section per [ which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with acid ] resin 100 weight section. There is a possibility that it may become difficult to make the chemical reaction by the catalysis of the acid by which it was generated by exposure fully occur if there is too little amount of the photo-oxide generating

agent used, There is a possibility of the stability of a resist composition falling if too large, or spreading unevenness arising when applying a constituent, or generating SCUM etc. at the time of development.

[0039]Furthermore, various additive agents, such as a surface-active agent, a quencher, a sensitizer, an antihalation agent, preservation stabilizer, and a defoaming agent, can also be blended with the chemical amplification type resist composition of this invention if needed.

[0040]As a surface-active agent, it is a following trade name besides the Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene lauryl ether and a polyethylene-glycol JIRAU rate, for example, Poly flow No.75 (product made from the Kyoisha fatty chemistry industry), the megger fax F173 (made by Dainippon Ink & Chemicals), Sir chlorofluocarbon SC-105 (made by Asahi Glass), L-70001 (made by Shin-Etsu Chemical), etc. are mentioned.

[0041]Next, the directions for the chemical amplification type resist composition of this invention are explained. Before performing dry etching to the resist which carried out pattern formation using the chemical amplification type resist composition, it is preferred to perform fixed time heat-treatment according to the heat source of an exposure and/or far-infrared rays of active light, such as UV, DUV, and EB, or a hot plate.

[0042]If it irradiates with active light or an electron beam, it will be generated by acid from a photo-oxide generating agent, and the protective group of resist resin is desorbed, and a hydroxyl group and a carboxyl group generate a chemical amplification type resist composition in resist resin. However, when it irradiates with far bigger energy than the light exposure at the time of the usual pattern formation, In the optical exposure about [ usual ] a light exposure, the polyfunctional epoxy compound and/or polyfunctional vinyl ether compound which did not react caused optical cationic polymerization, and reacted as a cross linking agent, and in order to form the three-dimensional structure of cross linkage, that whose dry etching resistance improves is presumed.

[0043]Therefore, exposure, PEB, and after developing negatives and forming a pattern, the method of heat-treating by irradiating with active light again is the most preferred.

[0044]

[Example]Hereafter, this invention is concretely explained based on an example. Especially a "part" means a "weight section" here, as long as there is no notice. Physical-properties measurement of a copolymer and evaluation of resist were performed by the following methods.

[0045]By the <weight-average-molecular-weight> gel permeation chromatography (GPC), it asked by poly-methyl-methacrylate conversion. Chloroform or a tetrahydrofuran was used for the solvent.

[0046]It asked by measurement of <average copolymerization composition [ of a copolymer ] (mol %)> <sup>1</sup>H-NMR. Heavy chloroform or heavy acetone was used for the solvent.

[0047]After exposing the resist film formed on the <sensitivity> silicon wafer, after-exposure bake was performed promptly, and it ranked second, developed negatives, rinsed and dried with the alkali developing solution, and the resist pattern was formed. The light exposure which forms a line and space pattern (last shipment=1/1) in 1/1 of line width was measured as sensitivity.

[0048]The lower limit (micrometer) of the resist pattern resolved when it exposes with the <resolution> above-mentioned light exposure was made into resolution.

[0049]The resist film formed on the <dry-etching-resistance> silicon wafer was etched, and the etch rate (the etch rate of novolak resin is set to 1, and is standardized) of each resist was measured from reduction

in thickness. Using the Tokyo Electron etching machine, using  $C_4F_8/Ar/O_2$  mixed gas, etching conditions are 2000W and 50mTorr, and carried out gas for 50 seconds.

[0050]The resist surface after etching was observed with the electron microscope, and that has "O" and unevenness and it is ruined in what does not have unevenness in a resist surface was evaluated as "x."

[0051](Synthetic example 1) The temperature of the water bath was raised to 80 \*\*, putting in and stirring 20.0 copies of 1,4-dioxane under a nitrogen atmosphere in the flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 22.0 copies of p-t-butoxystyrene (abbreviation-TBST, molecular weight =176), The monomer solution which mixed 15.0 copies of p-hydroxystyrene (abbreviation: HS, molecular weight =120), 62.5 copies of 1,4-dioxane, and 1.9 copies of azobisisobutyronitriles is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, the temperature of 80 \*\* was held for 2 hours.

Subsequently, the obtained reaction solution was diluted with the tetrahydrofuran twice [ about ], and it was dropped, agitating to underwater [ about 10-times the amount ], and precipitate of a white sludge (copolymer A-1) was obtained. The \*\* exception carried out obtained precipitate and it dried at 60 \*\* under decompression for about 40 hours.

[0052]Subsequently, each physical properties of the obtained copolymer A-1 were measured. Weight average molecular weight was 12,000 and the copolymerization composition ratio was PTBST/HS= 51/49-mol %.

[0053](Synthetic example 2) The temperature of the water bath was raised to 80 \*\*, putting in and stirring 20.0 copies of 1,4-dioxane under a nitrogen atmosphere in the flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 2-methacryloyloxy 2-methyladamantan (abbreviation:)

[ MAdMA and ] Molecular weight =234 29.3 copy, beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone (abbreviation:). [ HGBMA and ] The monomer solution which mixed molecular weight =170 21.2 copy, 62.5 copies of 1,4-dioxane, and 1.9 copies of azobisisobutyronitriles is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, the temperature of 80 \*\* was held for 2 hours.

Subsequently, the obtained reaction solution was diluted with the tetrahydrofuran twice [ about ], and it was dropped, agitating in about 10-times the amount methanol, and precipitate of a white sludge (copolymer A-2) was obtained. The \*\* exception carried out obtained precipitate and it dried at 60 \*\* under decompression for about 40 hours.

[0054]Subsequently, each physical properties of the obtained copolymer A-2 were measured. Weight average molecular weight was 11,000 and the copolymerization composition ratio was MAdMA/HGBMA= 50/50-mol %.

[0055]After mixing each ingredient shown in the one to Examples 1-4 and comparative example 2 table 1 and considering it as a homogeneous solution, it filtered with the membrane filter with the aperture of 0.1 micrometer, and the resist composition solution was adjusted. Then, after carrying out the spin coat of the class product solution on a silicon wafer, using the hot plate, prebaking was performed for 60 seconds at 120 \*\*, and the resist film of 0.5 micrometer of thickness was formed. Subsequently, after exposing using a KrF excimer laser exposure machine or an ArF excimer laser exposure machine, after-exposure bake was performed for 60 seconds at 120 \*\* using the hot plate. Subsequently, negatives were developed at the



room temperature using tetramethylammonium hydroxide solution 2.38% of the weight, it washed and dried with pure water, and the resist pattern was formed. The evaluation result of the obtained resist pattern was shown in Table 2 and 3.

[0056] Subsequently, using the ultrahigh pressure mercury lamp, it irradiated with the ultraviolet rays of about  $1 \text{ J/cm}^2$ , and 180 °C was heat-treated for 60 seconds on the hot plate. And the result of having measured the etch rate of each resist on the conditions mentioned above was shown in Table 2 and 3.

[0057] Without reducing sensitivity and resolution greatly in an example, dry etching resistance improved and it stopped thus, also generating the roughness of the resist surface after etching. On the other hand, in the comparative example, dry etching resistance was not enough and the roughness of the resist surface after etching occurred.

[0058]

[Table 1]

[0059]

[Table 2]

[0060]

[Table 3]

[0061]

[Effect of the Invention] The roughness of the resist surface after etching cannot occur, but dry etching resistance is good and is high, and the chemical amplification type resist composition of this invention can be stabilized, and can form a highly precise detailed resist pattern. [ of sensitivity and resolution ] Therefore, it can use conveniently for DUV excimer laser lithography or the lithography which uses the object for electron-beam lithography, especially an ArF excimer laser.

[0062] Higher dry etching resistance is acquired by using the pattern formation method of this invention.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-27806

(P2001-27806A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\* (参考)

G 0 3 F 7/039

6 0 1

G 0 3 F 7/039

6 0 1 2 H 0 2 5

7/032

5 0 1

7/032

5 0 1 2 H 0 9 6

7/40

5 0 1

7/40

5 0 1 5 F 0 4 6

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R 5 F 0 5 6

5 4 1 P

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-199097

(22) 出願日

平成11年7月13日 (1999.7.13)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 藤原 匡之

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ

ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 脇阪 幸也

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ

ン株式会社中央技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 高いドライエッチング耐性を有する DUV エキシマレーザーリソグラフィあるいは電子線リソグラフィに好適な化学増幅型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂および光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物において、多官能エポキシ化合物および／または多官能ビニルエーテル化合物を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂および光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物において、多官能エポキシ化合物および／または多官能ビニルエーテル化合物を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

【請求項2】 酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用樹脂が、脂環式骨格を有する単量体単位と、ラクトン骨格を有する単量体単位を含むことを特徴とする請求項1の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項3】 脂環式骨格を有する単量体単位が、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートおよびこれらの脂環式環上に置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項2記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項4】 ラクトン骨格を有する単量体単位が、 $\delta$ -バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレートおよびこれらの単量体のラクトン環上に置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項2または3記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項5】 請求項1～4記載の化学増幅型レジスト組成物を用いてレジストを形成し、ドライエッチングを行う前にレジストにUV、DUV、EB等の活性光線の照射および／または遠赤外線あるいは熱源による加熱処理を行うことを特徴とするレジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、化学増幅型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関し、特にエキシマレーザーあるいは電子線を使用する微細加工に好適な化学増幅型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子あるいは液晶素子の製造における微細加工の分野においてはリソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。その微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が用いられ、具体的には従来のg線、i線に代表される紫外線からDUVへ変化してきている。

【0003】 現在では、KrFエキシマレーザー（248nm）リソグラフィ技術が市場に導入され、更に短波長化を計ったArFエキシマレーザー（193nm）リソグラフィ技術が導入されようとしており、更に次世代の技術としてはF<sub>2</sub>エキシマレーザー（157nm）リソグラフィ技術が研究されている。また、これらと若

干異なるタイプのリソグラフィ技術として電子線リソグラフィ技術についても精力的に研究されている。

【0004】 このような短波長の光源あるいは電子線に対する高解像度のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン（IBM）社より「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良および開発が精力的に進められている。

【0005】 また、光源の短波長化においてはレジストに使用される樹脂もその構造変化を余儀なくされ、KrFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、248nmに対して透明性の高いポリヒドロキシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられ、ArFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、上記樹脂は193nmにおいては透明性が不十分でほとんど使用不可能であるため、193nmにおいて透明なアクリル系樹脂あるいはシクロオレフィン系樹脂が注目されている。アクリル系樹脂としては、特開平4-39665号公報、特開平10-207069号公報等が挙げられ、シクロオレフィン系樹脂については特開平10-153864号公報等が挙げられる。

【0006】 しかしながら、これらの樹脂を用いた場合においてもいまだ性能的には不十分であり、より高いドライエッチング耐性が求められている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の課題は、高いドライエッチング耐性を有するDUVエキシマレーザーリソグラフィあるいは電子線リソグラフィに好適な化学増幅型レジスト組成物を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題に鑑み、化学増幅型レジスト組成物のドライエッチング耐性を向上させることを目的として鋭意検討した結果、多官能エポキシ化合物および／または多官能ビニルエーテル化合物を添加することによりDUVエキシマレーザーリソグラフィあるいは電子線リソグラフィに好適な化学増幅型レジスト組成物が得られることを見出し本発明に至った。

【0009】 すなわち、本発明は、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂および光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物において、多官能エポキシ化合物および／または多官能ビニルエーテル化合物を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物である。

【0010】 また、本発明は、この化学増幅型レジスト組成物を用いてレジストを形成し、ドライエッチングを行う前にレジストにUV、DUV、EB等の活性光線の照射および／または遠赤外線あるいは熱源による加熱処理を行うことを特徴とするレジストパターン形成方法である。

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明に用いられる多官能エポキシ化合物および多官能ビニルエーテル化合物とは、1分子中に2個以上のエポキシ基あるいはビニルエーテル基を有する化合物である。本発明において多官能エポキシ化合物および多官能ビニルエーテル化合物は架橋剤として用いられる。多官能エポキシ化合物および多官能ビニルエーテル化合物は必要に応じて単独あるいは2種以上を組み合わせることができる。

【0012】本願発明者らは、多官能エポキシ化合物および/または多官能ビニルエーテル化合物をレジスト組成物中に含有させることにより、ドライエッチング耐性を向上させることが可能となり、ドライエッチング後のレジスト表面の荒れが低減することを見出した。

【0013】多官能エポキシ化合物および多官能ビニルエーテル化合物として、具体的には、1, 4-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕シクロヘキサン等のジオキセタン類、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート等のエポキシシクロヘキサン類、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル等のジビニルエーテル類、トリグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。

【0014】多官能エポキシ化合物および多官能ビニルエーテル化合物の使用量は、その種類により適宜選定されるが、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂100重量部に対して、通常0.01~10重量部である。多官能エポキシ化合物および多官能ビニルエーテル化合物は、多いほどドライエッチング耐性が向上し、少ないほど感度および解像度の低下が少ない。

【0015】多官能エポキシ化合物および多官能ビニルエーテル化合物の構造は特に限定されないが、リソグラフィにおいて200nm以下の波長を光源として利用する場合には、芳香族環を有さない化合物が好ましい。

【0016】次に酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂について説明する。この樹脂は、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる性質を持つものであれば、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト組成物用樹脂に用いられていたものが使用可能である。これらは、リソグラフィに使用される光源によって、任意に選択される。

【0017】例えば、KrFエキシマレーザーや電子線を光源とする場合は、その高いエッチング耐性を考慮して、p-ヒドロキシスチレンあるいはその誘導体を共重合した樹脂が好適に用いられる。その場合は、化学増幅型レジスト組成物として使用するために、酸によって脱離しアルカリ性の現像液に可溶となる官能基をその共重合体

の構造中に有することが必須となる。

【0018】具体的には、アセトキシ基、t-ブチル基、テトラヒドロピラニル基あるいは、メチルアダマンチル基等により、p-ヒドロキシスチレンの水酸基を保護したり、共重合するモノマーのカルボキシ基を保護したりすることが好適である。

【0019】光源がArFエキシマレーザーの場合は、波長が短いためp-ヒドロキシスチレンあるいはその誘導体を共重合した樹脂はその光線透過率の低さから使用できない。よって、エッチング耐性とのバランスを考慮して、脂環式骨格を有する樹脂が好適に使用される。

【0020】具体的には、特開平9-090637号公報記載あるいは特開平10-207069号公報記載のアクリル系樹脂、特開平10-207070号公報記載あるいは特開平10-218941号公報記載のオレフィン系樹脂が挙げられる。

【0021】中でも、脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系共重合体がArFエキシマレーザーリソグラフィ用樹脂として特に好適である。

【0022】脂環式骨格を有する単量体は、重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、高いドライエッチング耐性を付与するものであり、特に酸により脱離する保護基を含有するものは193nmにおける高い感度も付与することができる。脂環式骨格を有する単量体は必要に応じて単独あるいは2種以上を組み合わせることができる。

【0023】脂環式骨格を有する単量体としては、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、および、これらの単量体の脂環式環上にアルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシ基等の置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。具体的には、1-イソボルニルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、シクロヘキシルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレート等が挙げられる。

【0024】ラクトン骨格を有する単量体は、重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、基板に対する密着性を付与するものであり、特に酸により脱離する保護基を含有するものは193nmにおける高い感度を付与することができる。ラクトン骨格を有する単量体は必要に応じて単独あるいは2種以上を組み合わせることができる。

【0025】上記ラクトン骨格を有する単量体としては、例えば、 $\delta$ -バレロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン環を有する(メタ)アクリレ

ート、およびこれらの単量体のラクトン環上にアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0026】具体的には、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、2-(1-メタクリロイルオキシ)エチル-4-ブタノリド、パントラクトンメ  
10 タクリレート等が挙げられる。

【0027】酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂の重量平均分子量は特に限定されないが、好ましくは1,000~100,000の範囲である。重量平均分子量は大きい程ドライエッチング耐性が向上してレジスト形状が良くなり、小さい程レジスト溶剤に対する溶解性が向上して解像度が向上する。

【0028】酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂を製造する方法としては、例えば、あらかじめ、単量体、重合開始剤を有機溶剤に溶解させた単量体溶液を一定温度に保持した有機溶剤中に滴下する、いわゆる滴下重合法が簡便で好適である。

【0029】滴下重合法に用いられる有機溶剤は特に限定されないが、単量体および得られる共重合体のいずれも溶解できる溶剤が好ましく、例えば、1,4-ジオキサン、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロ  
20 フラン等が挙げられる。

【0030】滴下重合法に用いられる重合開始剤は特に限定はされないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化  
30 物等が挙げられる。また、 $n$ -ブチルメルカプタン、 $n$ -オクチルメルカプタン等のメルカプタン類を連鎖移動剤として併用してもよい。

【0031】滴下重合法における重合温度は特に限定はされないが、50~150℃の範囲が好ましい。滴下時間は特に限定されないが、6時間以上であり、さらに滴下終了後2時間程度その温度を保持し、重合を完結させることが好ましい。

【0032】滴下重合法によって製造された酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂溶液は、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の良溶媒にて適当な溶液粘度に希釈された後、ヘプタン、メタノール、水等の多量の貧溶媒中に滴下して析出させる。その後、その析出物を濾別、十分に乾燥する。この工程は再沈殿と呼ばれ、場合により不要となることもあるが、重合溶液中に残存する未反応の単量体、あるいは、重合開始剤等を取り除くために非常に有効である。これらの未反応物は、そのまま残存しているとレジスト性能に悪影響を及ぼす可能性があるため、できれば取り除いた方が好ましい。  
50

【0033】その後、乾燥した酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂の粉体を溶剤に溶解させる。この溶剤は、目的に応じて任意に選択されるが、溶剤の選択は樹脂の溶解性以外の理由、たとえば、塗膜の均一性、外観、あるいは安全性等からも制約を受ける。

【0034】これらの条件を満たす溶剤としては、例えば、2-ペンタノン、2-ヘキサノン等の直鎖状ケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のジエチレングリコールアルキルエーテル類；酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；シクロヘキサノール、1-オクタノール等のアルコール類；炭酸エチレン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0035】次に本発明で用いる光酸発生剤について説明する。光酸発生剤は化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として使用可能なものの中から任意に選択することができる。また光酸発生剤は単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0036】具体的には、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物およびジアゾメタン化合物等が挙げられる。中でもオニウム塩化合物が好適であり、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

【0037】具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

【0038】光酸発生剤の使用量は用いる光酸発生剤の種類により適宜決定されるが、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂100重量部当たり、通常0.1~20重  
50

量部、好ましくは0.5～10重量部である。光酸発生剤の使用量が少なすぎると、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を十分に生起させることが困難となるおそれがあり、また多すぎるとレジスト組成物の安定性が低下したり、組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等を発生するおそれがある。

【0039】さらに本発明の化学増幅型レジスト組成物には、必要に応じて、界面活性剤、クエンチャー、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等の各種添加剤を配合することもできる。

【0040】界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、ポリフローNo. 75（共栄社油脂化学工業製）、メガファックスF173（大日本インキ化学工業製）、サーフロンSC-105（旭硝子製）、L-70001（信越化学工業製）等が挙げられる。

【0041】次に、本発明の化学増幅型レジスト組成物の使用方法について説明する。化学増幅型レジスト組成物を用いてパターン形成したレジストに対して、ドライエッチングを行う前にUV、DUV、EB等の活性光線の照射および／または遠赤外線あるいはホットプレート等の熱源により一定時間加熱処理を行うことが好ましい。

【0042】化学増幅型レジスト組成物は、活性光線あるいは電子線を照射すると光酸発生剤から酸が発生し、レジスト樹脂の保護基を脱離させ、レジスト樹脂中に水酸基やカルボキシル基が生成する。しかし、通常のパターン形成時の露光量よりもはるかに大きなエネルギーを照射した場合は、通常の露光量程度の光照射では反応しなかった多官能エポキシ化合物および／または多官能ビニルエーテル化合物が光カチオン重合を起こして架橋剤として反応し、三次元架橋構造を形成するためドライエッチング耐性が向上するものと推定している。

【0043】従って、露光、PEB、現像してパターンを形成した後、再度、活性光線を照射する等して加熱処理する方法が最も好ましい。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ここで「部」は、特に断りがない限り、「重量部」を意味する。また、共重合体の物性測定およびレジストの評価は以下の方法で行った。

【0045】＜重量平均分子量＞ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により、ポリメタクリル酸メチル換算で求めた。溶剤には、クロロホルムあるいはテトラヒドロフランを使用した。

【0046】＜共重合体の平均共重合組成（モル％）＞<sup>1</sup>H-NMRの測定により求めた。溶剤には、重クロロホルムあるいは重アセトンを使用した。

【0047】＜感度＞シリコンウエハー上に形成したレジスト膜を露光した後、直ちに露光後バークを行い、次の

で、アルカリ現像液で現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。ライン・アンド・スペースパターン（L/S＝1/1）を1/1の線幅に形成する露光量を感度として測定した。

【0048】＜解像度＞上記露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（μm）を解像度とした。

【0049】＜ドライエッチング耐性＞シリコンウエハー上に形成したレジスト膜をエッチングし、膜厚の減少から各レジストのエッチング速度（ノボラック樹脂のエッチング速度を1として規格化）を測定した。エッチング条件は、東京エレクトロン製エッチングマシンを用いて、ガスはC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar/O<sub>2</sub>混合ガスを用い、2000W、50mTorrで、50秒間実施した。

【0050】また、エッチング後のレジスト表面を電子顕微鏡にて観察し、レジスト表面に凹凸の無いものを「○」、凹凸があり荒れているものを「×」として評価した。

【0051】（合成例1）窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、1,4-ジオキサン20.0部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。p-tert-ブトキシスチレン（略称：PTBST、分子量=176）22.0部、p-ヒドロキシスチレン（略称：HS、分子量=120）15.0部、1,4-ジオキサン62.5部、アゾビスイソブチロニトリル1.9部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、80℃の温度を2時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約2倍に希釈し、約10倍量の水中に攪拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体A-1）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下60℃で約40時間乾燥した。

【0052】ついで、得られた共重合体A-1の各物性を測定した。重量平均分子量は12,000、共重合組成比はPTBST/HS＝51/49モル％であった。

【0053】（合成例2）窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、1,4-ジオキサン20.0部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン（略称：MAdMA、分子量=234）29.3部、β-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン（略称：HGBMA、分子量=170）21.2部、1,4-ジオキサン62.5部、アゾビスイソブチロニトリル1.9部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、80℃の温度を2時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約2倍に希釈し、約10倍量のメタノール中に攪拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体A-2）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下60℃で約40時間乾燥した。

【0054】 ついで、得られた共重合体A-2の各物性を測定した。重量平均分子量は11,000、共重合組成比はMA d MA/HGBMA=50/50モル%であった。

【0055】 実施例1～4および比較例1～2

表1に示した各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.1  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、レジスト組成物溶液を調整した。その後、各組成物溶液をシリコンウエハー上にスピコートしたのち、ホットプレートを用いて、120℃で60秒間プリベークを行い、膜厚0.5  $\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。次いで、KrFエキシマレーザー露光機あるいはArFエキシマレーザー露光機を使用して露光した後、ホットプレートを用いて120℃で60秒間露光後ベークを行った。次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて室温で現像し、純水で洗浄し、乾燥して、レジ

ストパターンを形成した。得られたレジストパターンの評価結果を表2および表3に示した。

【0056】 ついで、超高圧水銀灯を用いて、約1 J/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、ホットプレート上で180℃、60秒間、熱処理した。そして、上述した条件にて各レジストのエッチング速度を測定した結果を表2および表3に示した。

【0057】 このように、実施例においては感度および解像度を大きく低下させること無く、ドライエッチング耐性が向上し、エッチング後のレジスト表面の荒れも発生しなくなった。一方、比較例においては、ドライエッチング耐性が十分でなく、エッチング後のレジスト表面の荒れが発生した。

【0058】

【表1】

	共重合体 (部)	光酸発生剤 (部)	多官能エポキシまたは 多官能ビニルエーテル (部)	溶剤 (注1) (部)
実施例1	A-1 (100)	B-1 (2)	C-1 (5)	500
実施例2	A-1 (100)	B-1 (2)	C-2 (5)	500
実施例3	A-2 (100)	B-1 (2)	C-1 (5)	500
実施例4	A-2 (100)	B-1 (2)	C-2 (5)	500
比較例1	A-1 (100)	B-1 (2)	-	500
比較例2	A-2 (100)	B-1 (2)	-	500

注1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

B-1：トリフェニルスルホニウムトリフレート

C-1：3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

C-2：シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル

【0059】

【表2】

KrFエキシマレーザー露光での評価

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	エッチング速度	エッチング後の 表面の荒れ
実施例1	12.2	0.35	1.10	○
実施例2	13.5	0.36	1.10	○
比較例1	10.1	0.35	1.20	×

【0060】

【表3】

ArFエキシマレーザー露光での評価

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	エッチング速度	エッチング後の 表面の荒れ
実施例3	4.1	0.16	1.14	○
実施例4	4.7	0.16	1.13	○
比較例2	3.6	0.16	1.26	×

【0061】

【発明の効果】本発明の化学増幅型レジスト組成物は、エッチング後のレジスト表面の荒れが発生せずドライエッチング耐性が良好であり、また感度および解像度も高く、高精度の微細なレジストパターンを安定して形成することができる。したがって、D U Vエキシマレーザー

リソグラフィーや電子線リソグラフィー用、特にA r Fエキシマレーザーを使用するリソグラフィーに好適に用いることができる。

【0062】また本発明のパターン形成方法を用いることにより、より高いドライエッチング耐性が得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード (参考)

H O 1 L 21/30

5 7 0

5 7 1

F ターム (参考) 2H025 AA01 AA09 AB16 AC04 AC06  
AC08 AD03 CB14 CB30 CB41  
CC17 FA17 FA29 FA30 FA41  
2H096 AA25 BA11 EA03 EA05 EA06  
GA08 HA01 HA03 HA23  
5F046 KA02 LA18  
5F056 DA04 DA09